

PCT/JP 2004/007709

日 本 国 特 許 庁 04.06.2004
JAPAN PATENT OFFICE

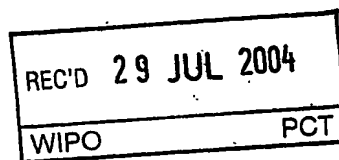
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-161141
[ST. 10/C]: [JP 2003-161141]

出 願 人
Applicant(s): 奥多摩工業株式会社

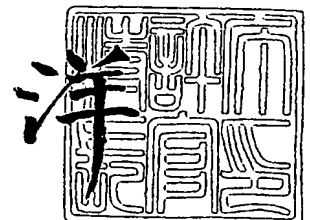


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3060968

【書類名】 特許願
【整理番号】 E02012
【提出日】 平成15年 6月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01F 11/18
D21H 17/67

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 2 - 5 - 5 新宿土地建物第 1 1 ビル 7
階 奥多摩工業株式会社内

【氏名】 山下 一夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 2 - 5 - 5 新宿土地建物第 1 1 ビル 7
階 奥多摩工業株式会社内

【氏名】 下野 和久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 2 - 5 - 5 新宿土地建物第 1 1 ビル 7
階 奥多摩工業株式会社内

【氏名】 河津 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 2 - 5 - 5 新宿土地建物第 1 1 ビル 7
階 奥多摩工業株式会社内

【氏名】 高野 達夫

【特許出願人】

【識別番号】 390020167

【氏名又は名称】 奥多摩工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099852

【弁理士】

【氏名又は名称】 多田 公子

【選任した代理人】

【識別番号】 100099760

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮川 佳三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035725

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軽質炭酸カルシウム、その製造方法及びそれを用いた製紙内填用填料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 長径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 、短径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ でアスペクト比が 3未満である一次粒子をフロック凝集させた、二次粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムであって、BET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である軽質炭酸カルシウム。

【請求項 2】 4N塩酸活性度（3分値）を150～400mlに調整した生石灰を湿式消化することにより得た、消石灰濃度100～400g/lの消石灰スラリーに、二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率50～85%まで反応させた後、前記消石灰スラリーを1～20容量%添加し、さらに二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み、反応を終結させることを特徴とする軽質炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の製造方法により製造された軽質炭酸カルシウム。

【請求項 4】 BET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である請求項 3 記載の軽質炭酸カルシウム。

【請求項 5】 請求項 1、3、4 のいずれか 1 項記載の軽質炭酸カルシウムを含む製紙内填用填料。

【請求項 6】 請求項 5 記載の内填用填料を含有する内填紙。

【請求項 7】 請求項 5 記載の内填用填料を、パルプ原料100重量部当り5～50重量部含有する内填紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

この発明は製紙内填用填料として好適な軽質炭酸カルシウム及びその製造方法に関し、特に嵩高い内填紙の製造に適した炭酸カルシウム凝集体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、紙の白色度、不透明度、印刷適性を向上するために、製紙用填料として、カオリン、タルク、炭酸カルシウムなどの無機填料が使用されている。紙の中性化に伴い、特に軽質炭酸カルシウムが多用されるようになっており、それを用いた場合の白色度、不透明度などの光学特性や印刷適正を向上させる目的で、炭酸カルシウム粒子形状、粒子径などをコントロールした製品が開発されている。また近年では、紙の光学特性や表面強度などの物性に加えて、紙の軽量化を図るために嵩高いことが要求されている。紙を嵩高くする手法として、主として紙料を嵩高にすることが提案されており、例えば原料であるパルプ自体を嵩高にしたものや、パルプ繊維シートを液体アンモニア処理して嵩高にしたものや、パルプを発泡性粒子と抄紙したものなどがある。また少数ではあるが、紙に内填される填料の改良により、紙の嵩高さを向上する試みもなされている。

【0003】

例えば、特許文献1には、填料として粒子径 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ の中空球状バテライト型炭酸カルシウムを用いた嵩高中性紙が記載され、このような中空球状バテライト型炭酸カルシウムを、ペンタノールの存在下で塩化カルシウムと炭酸ナトリウムを反応させることにより製造することが記載されている（以下、従来技術1という）。

【0004】

また特許文献2には、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン等のミネラル粒子を含むスラリー中に高分子量のカルボキシル含有ポリマー又はコポリマーを添加し、ミネラル粒子をフロック凝集させた複合ミネラル顔料が記載され、この複合ミネラル顔料は嵩高く、好適には $0.50\sim 1.10\text{cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、充填材として高光散乱性と不透明性を与えることが記載されている（以下、従来技術2という）。また本出願人も、製紙用顔料として好適な軽質炭酸カルシウム凝集体として、一次粒子径 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムで形成された平均粒子径 $1.5\sim 10\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム凝集体とその製造方法を提案してきた（特許文献3）（以下、従来技術3という）。

【特許文献1】 特開平3-124895号公報

【特許文献 2】 特開平7-503027号公報

【特許文献 3】 特開平3-14696号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし従来技術 1、従来技術 2 では、炭酸カルシウムの製造にペンタノール、カルボキシル含有ポリマーなどの有機物を必要とし、消石灰スラリーに二酸化炭素含有ガスを吹き込み軽質炭酸カルシウムを製造するという一般的な炭酸カルシウム製造装置には適用しにくく、また製造コストも高くなるという問題がある。一方、従来技術 3 の方法では、通常の炭酸カルシウム装置で安定した品質の炭酸カルシウム凝集体を製造することができるが、製造される炭酸カルシウム凝集体は立方体粒子を一次粒子とするものであるため、密度が高く B E T 比表面積が小さいという問題があった。

【0006】

そこで本発明は、沈殿法によって製造することができ、紡錘状粒子を一次粒子とし B E T 比表面積、細孔容積の大きい炭酸カルシウム凝集体を提供することを目的とする。また本発明は、上記炭酸カルシウム凝集体を用いることにより嵩高い内填紙を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記従来技術の問題を解決するために、本発明者らは消石灰スラリーに二酸化炭素含有ガスを吹き込み軽質炭酸カルシウムを製造する際の条件について鋭意研究した結果、原料として高濃度消石灰スラリーを用いるとともに、炭酸化反応を 2 段に分けて所定の条件下で進行させることにより、長径 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 3 未満の一次粒子が均一にフロック凝集した炭酸カルシウム凝集体が得られること、またこのような形状の炭酸カルシウム凝集体がパルプ繊維に対する分散性が極めて良好であり、また紙の嵩を向上するのに有効であることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】

即ち、本発明の軽質炭酸カルシウムは、長径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径が $0.1 \sim 1.0$

μm でアスペクト比が3未満である一次粒子をフロック凝集させた、二次粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムであって、BET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲のものである。

【0009】

また本発明の軽質炭酸カルシウムの製造方法は、4N塩酸活性度（3分値）を $150\sim 400\text{ml}$ に調整した生石灰を湿式消化することにより得た、消石灰濃度 $100\sim 400\text{g/l}$ の消石灰スラリーに、二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率 $50\sim 85\%$ まで反応させた後、前記消石灰スラリーを $1\sim 20$ 容量%添加し、さらに二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み反応を終結させるものである。

さらに本発明は、このような軽質炭酸カルシウムを含む製紙内填用填料及びそれを含む内填紙を提供するものである。

【0010】

以下、本発明の軽質炭酸カルシウムとその製造方法を詳述する。

軽質炭酸カルシウム製造の原料である生石灰は、石灰石を焼成した塊状または粉末状の生石灰を用いることができ、特に4N塩酸活性度3分値を $150\sim 400\text{ml}$ 、好ましくは $200\sim 350\text{ml}$ に調整したものをを用いる。4N塩酸活性度とは、反応性試験方法である粗粒滴定法により測定される値であり、具体的には、粒径 $1\sim 3\text{mm}$ の生石灰粒子 50g を水2リットル中、 40°C で4N塩酸により連続滴定を行い、3分間の4N塩酸の消費量（ ml ）で表した値である。4N塩酸活性度3分値が 150ml 未満では炭酸カルシウムの収率が低下し、その粒度分布がばらつきやすい。また 400ml を超えると粘度が高くなりすぎるため、輸送上の問題や反応時に温度が上がり冷却が必要となる等の問題がある。

【0011】

このような生石灰を水により湿式消化し、消石灰スラリーを製造する。この際、スラリーの消石灰濃度が $100\sim 400\text{g/l}$ 、好ましくは $150\sim 200\text{g/l}$ となるようにする。消石灰スラリーの消石灰濃度をこのような高濃度範囲にすることにより、次の炭酸化反応においてキュービクな粒子の生成を抑制し、紡錘状、米粒状或いは針状の結晶を製造しやすくなる。尚、反応初期に一部炭酸化された消石灰スラ

リーを加えておいても良く、これにより粒子の粒子径を制御しやすくすることができる。一部炭酸化された消石灰スラリーは、好ましくは炭酸化率10～50%の膠質粒子水酸化カルシウムの水性懸濁液を、水酸化カルシウム換算で5～30重量%添加する。一部炭酸化された消石灰スラリーは、反応初期、具体的には炭酸化率が50%になるまで添加することができる。

【0012】

炭酸化反応は、炭酸化率50～85%まで反応させる第1段階と、第1段階の後、さらに消石灰スラリーを加えて反応を終結させるまで反応させる第2段階とからなる。第1段階の反応では、反応開始温度30～70℃、好ましくは50～60℃で上述した比較的高濃度消石灰スラリーに二酸化炭素或いは二酸化炭素含有ガス（以下、まとめて二酸化炭素含有ガスという）をCO₂量1～20l/分、好ましくは7～12l/分で吹き込み反応させる。二酸化炭素含有ガスとしては、石灰石焼成炉、発電ボイラー、ごみ焼却炉の排ガス等の排ガスを利用することができ、二酸化炭素の含有量が15%以上のものが好ましい。このように第1段階の反応を、高い消石灰濃度で比較的高い温度で行なうことにより、水酸化カルシウムと二酸化炭素含有ガスとの反応性が高くなり、第1段階において炭酸カルシウム粒子の核が多く発生し、凝集した粒子が生成しやすくなる。第1段階の反応は、炭酸化率が50～85%になるまで行なう。炭酸化率は、反応液中の水酸化カルシウムの重量と炭酸カルシウムの重量の合計に対する炭酸カルシウムの重量（%）であり、例えば、反応液をサンプリングすることにより第1段階の終了時点を決めることができる。炭酸化率が50%未満では、凝集体の核の生成が不完全となり凝集体が生成しにくくなる。また炭酸化率85%を超えると、第2段階における凝集体の結束が弱くなり、製紙工程における分散、塗工、抄紙などのせん断力が加わる工程で凝集体が崩壊しやすくなる。

【0013】

第1段階の反応が終了した後、その反応液に上述した消石灰スラリーをさらに添加し、二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸化反応を終結させる。第2段階の反応開始温度は、55～65℃とし、二酸化炭素ガスの吹き込み量は、7～12l/分とする。また添加する消石灰スラリーの量は、反応液の1～20%、好ましくは3～10%とす

る。このように第2段階に消石灰スラリーを添加することにより、第1段階で生成した凝集体の核に炭酸カルシウムの結晶が成長し、比較的均一な粒子径で、細孔容積が大きくしかも崩壊しにくいフロック凝集体を生成することができる。

生成した炭酸カルシウム（凝集体）は、必要に応じて分級し、脱水し粉末とする。脱水は遠心脱水、加圧脱水等公知の機械的脱水法を採用することができる。

【0014】

本発明の製造方法で得られる炭酸カルシウムは、長径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 、短径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ でアスペクト比が3未満である一次粒子のフロック凝集体であり、二次粒子径は $1\sim 10\mu\text{m}$ である。このフロック凝集体は、表面積、細孔容積が大きく、具体的にはBET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ で、水銀圧入法による細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ である。好ましくはBET比表面積 $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.8\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ である。

このような本発明の炭酸カルシウム凝集体は、製紙用填料その他一般的な無機顔料の用途に用いることができるが、特にパルプ繊維に添加したときに均一に分散し、定着することができ、せん断力に対する機械的強度が高い、嵩高いという特質を有しているので、製紙内填用填料として好適である。

【0015】

本発明の炭酸カルシウムは従来の製紙内填用填料と同様に用いることができ、例えば、パルプ、糊料等を含む紙料スラリー中に、パルプ原料の絶乾重量100重量部当り5～50重量部、好ましくは10～30重量部添加し、通常の抄紙方法にて抄紙することにより、本発明の内填紙を得ることができる。本発明の内填紙は、内填用填料として表面積、細孔容積が大きく、分散性の良好な炭酸カルシウム凝集体を用いたことにより、嵩高く紙力強度にも優れている。また白色度、不透明度などの光学特性にも優れている。

【0016】

【実施例】

以下、本発明の炭酸カルシウムの製造方法および内填紙の実施例を説明する。

【0017】

実施例1

塩酸活性度（3分値）300mlの塊状生石灰を水で湿式消化し、消石灰濃度149g/lの消石灰スラリーを調整した。次にこの消石灰スラリーを反応炉に入れ、反応開始温度55℃で二酸化炭素含有ガス（CO₂濃度30%）を10 l/分吹き込みながら反応を行なった。炭酸化率が75%になったところで二酸化炭素含有ガスの供給を止めて反応を止め、反応液に消石灰濃度100g/lの消石灰スラリーを反応液の10重量%添加した。

消石灰スラリーを混合した後、さらに二酸化炭素含有ガスを吹き込み、反応開始温度61℃で第2段階の反応を行った。反応後、脱水・分級し、炭酸カルシウムを得た。この炭酸カルシウムの形態を、電子顕微鏡、レーザー粒度分析装置及び粉末X線回析装置を用いて観察したところ、紡錘状一次粒子がフロック凝集した凝集体であることが確認された。またデジマチックノギスで粒子径を測定したところ、一次粒子の平均粒子径は長径1.0 μ m、短径0.2 μ mで、凝集体の平均粒子径は4.5 μ mであった。

【0018】

比較例 1～3

実施例1と同様に第1段階の炭酸化反応を行い、炭酸化率がそれぞれ45%、91%および100%になったところで、二酸化炭素含有ガスの供給を止めて反応を止めた。反応液に消石灰濃度100g/lの消石灰スラリーを反応液の10重量%添加し、さらに二酸化炭素含有ガスを吹き込み、反応開始温度61℃で第2段階の反応を行った。反応後、脱水・分級し、炭酸カルシウムを得た。この炭酸カルシウムの形態を、電子顕微鏡、レーザー粒度分析装置及び粉末X線回析装置を用いて観察した。

【0019】

実施例1および比較例1～3で得られた炭酸カルシウムについて、それぞれ下記の物性を測定した。その結果を、上記電子顕微鏡による観察結果とともに表1に示す。

1. BET比表面積（m²/g）：Flow Sorb II 2300（Micromeritics社製）を用いて測定。
2. メディアン径（ μ m）：レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（LA-920）

堀場製作所)を用いて測定。

3. 細孔容積: TriStar 3000 (Micromeritics社製)を用いて測定。

4. 粒子の凝集性: 電子顕微鏡写真を用いて観察し、撮影3500倍率の範囲で紡錘状一次粒子のフロック凝集の存在率が9割以上あるものを◎、7割以上あるものを○、5割以上あるものを△、5割未満を×とした。

5. 粒子分布の構成: レーザー回析粒度分布装置を用いて観察し、粒子径 $3\mu\text{m}$ ~ $9\mu\text{m}$ 頻度が80%以上あるものを◎、70%以上あるものを○、50%以上あるものを△、50%未満を×とした。

【0020】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
BET 比表面積 (m^2/g)	12.1	17.2	7.8	6.1
メディアン径 (μm)	4.5	3.1	5.7	5.6
細孔容積 (cc/g)	2.3	2.1	1.3	0.8
粒子凝集性	◎	○	△	×
粒子分布の構成	◎	○	△	○

【0021】

表1に示す結果からもわかるように、本実施例の炭酸カルシウムは粒子の凝集性に優れ、BET比表面積、細孔容積ともに大きいものであった。

【0022】

実施例2、比較例4~6

実施例1および比較例1~3それぞれ得られた炭酸カルシウムを用いて、下記の処方で抄紙原料を調整した。これら抄紙原料を角型シートマシンで 3.5kg/cm 、3分の条件で坪量約 63g/m^2 で抄紙し、 95°C で3分乾燥し内填紙を得た。

<抄紙原料>

パルプ(LBKP)	100%
炭酸カルシウム	15%
バンド	0.50%

カチオン澱粉	0.50%
サイズ剤 (AKD)	0.10%
歩留り向上剤 (PAM)	0.02%

【0023】

得られた各内填紙の紙質および物性を測定した結果を表2に示す。なお、表2の紙質（坪量、灰分、紙厚、密度、裂断長、ステキヒトサイズ）はそれぞれJISに従い測定した。また白色度は、ISO3688に準拠し、不透明度はJIS P8136に準拠して測定した。

【0024】

【表2】

	実施例2	比較例4	比較例5	比較例6
坪量(g/m ²)	63.8	63.5	63.3	63.2
灰分(%)	15	15	15	15
紙厚(μm)	134	128	131	126
密度(g/m ³)	0.476	0.496	0.483	0.502
ステキヒトサイズ(sec)	23	6	18	25
裂断長(km)	3.22	3.12	3.23	3.48
白色度(%)	88.4	88.5	87.5	87.2
不透明度(%)	91.1	91.2	89.7	89.1

【0025】

表2に示す結果からもわかるように、本実施例によれば同じ灰分量であっても比較例に比べ紙厚が厚く、密度が低く、嵩高い内填紙が得られた。しかも本実施例の内填紙は、比較例のものと同等かそれ以上の機械的強度および白色度、不透明度などの物性に優れていた。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、原料として高濃度の消石灰スラリーを用いるとともに炭酸化反応を高い炭酸化率までの行う第1段階とさらに消石灰スラリーを加えて反応さ

せる第2段階で構成したことにより、BET比表面積、細孔容積の大きい炭酸カルシウム凝集体を提供することができる。このような炭酸カルシウム凝集体を用いることにより白色度、不透明度に優れ嵩高い紙を用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紡錘状粒子を一次粒子としBET比表面積、細孔容積が大きく、紙の内填剤として好適な炭酸カルシウム凝集体を提供する。

【解決手段】 4 N塩酸活性度（3分値）を150～400mlに調整した生石灰を湿式消化することにより得た、消石灰濃度100～400g/lの消石灰スラリーに、二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率50～85%まで反応させた後、前記消石灰スラリーを1～20容量%添加し、さらに二酸化炭素含有ガスを吹き込み、反応を終結させる。これにより得られる炭酸カルシウムは、一次粒子の長径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 、短径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比が3未満で、二次粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム凝集体で、BET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲の優れた特性を有し、パルプ繊維中に均一に分散することができ嵩高い紙を得ることができる。

特願 2 0 0 3 - 1 6 1 1 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 2 0 1 6 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 1 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都渋谷区千駄ヶ谷 5 丁目 3 2 番 7 号

氏 名

奥多摩工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 4 年 5 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区新宿 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

奥多摩工業株式会社